

Carbon Black의 分散, Grit와 成形加工物の 物性, 外觀特性

古 庄 眞 澄 著
許 承 鴻 譯*

「本 論文은 1992年 11月 24日 日本고무協會가 “고무, 에라스토퍼-材料加工의 課題와 對應策”이란 題目으로 主催한 秋期講演會 內容中 日本 東海Carbon社의 知多研究所 主務研究員 古庄眞澄가 發表한 것을 번역한 것임.」 〈譯者註〉

1. 序 言

카본블랙의 分散度는 고무製品의 物理的 特性에 크게 影響을 주며 混練條件(時間, 溫度, 應力)과 polymer特性(分子量 分布, 化學構造)와 함께 카본블랙의 特性(粒子徑, 구조)에도 크게 依存한다.

따라서 카본블랙의 混入과 分散의 問題는 고무工業에 있어서 대단히 重要하다.

또한 防振고무, weather strip, hose, belt 등으로 代表되는 最近의 自動車用 고무製品에 對한 要求는 점점 高度化되고 있어, 카본블랙도 機能的 特性을 選擇하여 使用하는 傾向이 있다.

즉 一定의 強度를 維持하면서 特定の 機能을 發揮시키는 高附加價値化를 追求하는 製品仕樣을 滿足시키기 위해서는 粒子徑이 작은 카본블랙이 使用되는 경우가 많아지게 되었다. 그러나 고무混練性이라는 實用的인 面에서 볼때 加工性이 低下하는 만큼 均一

分散性이 어렵게 되어 基本特性을 反映한 最終製品의 機能이 充分히 發揮되지 못하는 問題가 생긴다.

또 高級化 指向은 製品의 外觀狀態도 製品管理의 對象項目에 包含되게 되었으며 本來 카본블랙의 品位的 特性 範疇로 간주되었던 grit 含有量에도 큰 關心을 가지게 되었다.

여기서는 카본블랙의 基本特性(특히 比表面積, 구조), pellet特性, grit含有量을 因子로 고무 混練舉動, 分散性 및 外觀特性에 미치는 影響에 關하여 調査한 基礎的인 實驗例를 紹介하고 要求되는 카본블랙에 關하여 考察해 보기로 한다.

2. 고무중 카본블랙의 混練 舉動

카본블랙은 密閉混合機內에서 고무와의 混練은 다 음 4段階로 區分된다.

(1) 混入

*正友石炭化學(株) 카본블랙營業 課長

- (2) 分散
- (3) 分配
- (4) 可塑化

이것을 torque와 時間曲線으로 表示하면 그림 1과 같다.

여기서 混入는 點 a에서 點 c에 이르는 部分으로 polymer가 작은 조각으로 分쇄되어 카본블랙에 混入되므로서 wetting이 일어나는 領域이다.

點 c에서 點 d까지의 部分은 카본블랙 agglomerate가 풀려서 一次 aggregate로 細分化되는 分散過程으로 볼 수 있다.

點 d 以後부터는 分配와 可塑化가 進行되지만 混練의 均一化는 分配段階에 속하며 分散과는 對照的으로 單純한 混合狀態라고 말할 수 있다.

可塑化는 最終的인 compound에 要求되는 加工性에 맞도록 粘度를 調整하는 期間으로 경우에 따라서는

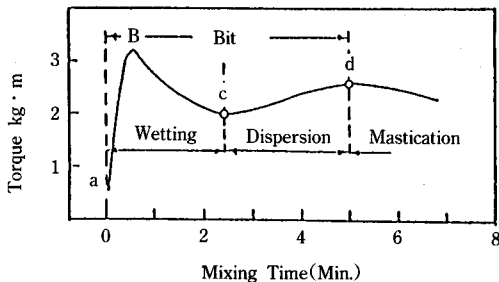


그림 1. 고무混練時 mixing torque 推移.

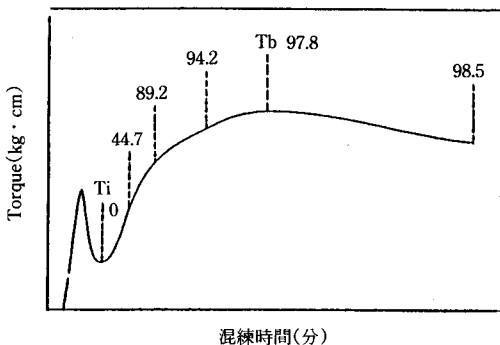


그림 2. SRF의 EPDM중에서의 混入·分散舉動 torque 曲線 推移.

表 1. 카본블랙의 고무配合 條件

配合 Recipe(PHR)		配合 條件	
EPDM	100	混練機	Laboplasto
C/B	50	Batch volume	63%
Oil	44	Rotor RPM	50
ZnO	5	混練溫度	50°C
Stearic acid	1	混練時間	150초
Sulfur	1.5	카본블랙 一括投入	
加黃促進劑	3		

可塑劑의 添加를 包含하기도 한다.

그림 2에 代表的 soft系 카본블랙인 SRF를 表 1에 나타난 配合條件에 따라 一般的인 方法으로 混練한 경우의 Torque-時間曲線을 나타낸다. 그림 각 點에 明記한 數字는 Medallia等에 의해 提案된 方法에 따라 얻어진 고무중의 카본블랙 分散率로서 앞에 說明한 分散領域에서 急速히 分散이 進行되는 것을 알 수 있다.

이 分散速度의 尺度로서 第1 peak後의 最低點(Ti)에서 第2 peak(Tb)까지의 時間(Tb-Ti)를 使用한다. 特別히 明示하지 않는한 以下の 配合도 表 1에 따른다.

3. 카본블랙 分散에 影響을 미치는 因子

카본블랙의 고무에의 分散은 混練條件(時間, 溫度, 應力)과 polymer特性(分子量分布, 化學構造)에 따라 變化하지만 이것을 一定하게 할 경우 카본블랙의 特性(比表面積, 구조, pellet特性)의 影響을 크게 받는다.

表 2에 카본블랙의 比表面積과 구조를 各各의 獨立因子로서 變化시킬 경우 分散速度의 舉動을 나타낸다(그림 3, 4 참조)

比表面積과 구조의 增加는 어느것이나 分散速度의 向上에 有效한 것을 알 수 있다.

그러나 最終 分散率은 相反된 傾向이 되어 第2 peak 以後의 카본블랙 分散이 어렵게 됨을 알 수 있다.

表 2. 各種카본블랙의 分散速度와 分散率

		窒素吸着比 表面積(m ² /g)	DBP吸油量 (me/100g)	Tb-Ti (秒)	分散率 (%)
粒徑因子	Sample 1	70	65	30	89.8
	Sample 2	53	70	52	92.5
基 準	SRF	27	68	65	98.5
Structure	Sample 3	27	87	20	93.4
	Sample 4	32	140	3	90.8

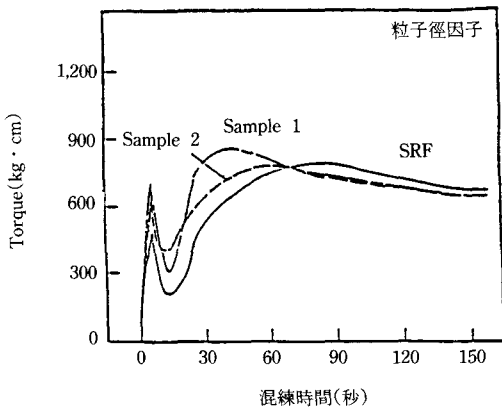


그림 3. 粒子徑이 다른 C/B의 torque-時間曲線 推移.

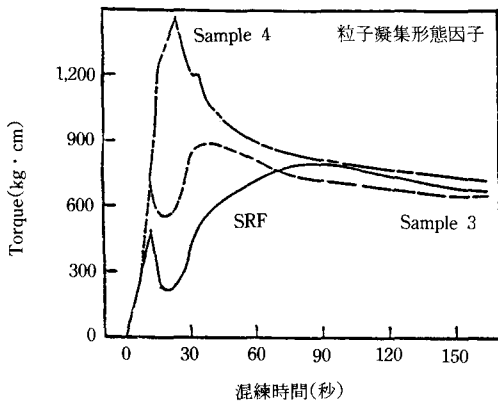


그림 4. 粒子凝集形態가 다른 C/B의 torque-時間 曲線の 推移.

Cotten에 의하면 카본블랙의 比表面的이 커질수록 最終分散率이 低下하는 것은 카본블랙 aggregate間的 凝集力이 강하여 고무가 空隙에 侵入하기 어렵기 때

문이라고 說明되고 있다.

또 高구조 카본블랙에서의 分散率 低下는 카본블랙과 oil을 同時에 添加할 경우 카본블랙이 oil을 우선적으로 吸收하여 polymer에 混入될때 壓縮되어 比較的 단단한 塊狀이 된 結果로 추측된다.

4. 造粒 Pellet 特性和 고무 混練性

4.1 카본블랙의 造粒

카본블랙의 造粒法은 濕式法과 乾式法으로 구분되며 고무用 카본블랙의 대부분은 濕式法으로 造粒되어 있으며 乾式法은 극히 일부로 限定되어 있다.

乾式法은 一般的으로 圓筒形 Kiln에 의한 轉動式 造粒法으로 이루어지고 乾燥工程이 필요없으며 軟性이 粒子가 얻어지나 輸送中 粒子가 쉽게 깨져 微粉이 增加하여 handling性이 나빠지고 他 카본블랙에 비하여 造粒이 어려운 欠點이 있다.

따라서 現在는 一般的으로 運動舉動方式에 의한 濕式造粒法이 利用되고 있다. 이것은 카본블랙에 수십 퍼센트의 물을 添加하여 drum內的 舉動 pin 回轉軸을 回轉시켜 造粒하는 方法이다.

乾燥工程은 必要하지만 겉보기 比重이 높고 handling性이 優秀한 단단한 pellet가 얻어지며 乾式法에서와 같이 品種에 따라 制限을 받지 않는다.

Pellet의 크기, 分布, 硬度, 겉보기 比重은 回轉數, 添加數量, 添加方法에 따라 조절된다.

一般的으로 pellet의 크기는 耐破壞性에 適合한 1,000 μ m~500 μ m의 粒子徑 領域을 中心으로 하며 破

粒防止와 分散性의 balance를 위하여 보통 20g/粒 (JIS規格) 以下の pellet 硬度가 되도록 工程管理한다.

4.2 고무 混練性에의 影響

카본블랙의 pellet를 1,000 μ m, 500 μ m, 150 μ m 및 체잔분으로 分離시킨 4개 시료에 대하여 고무 分散性을 調査한 結果를 表 3에 나타냈다. 고무에의 分散速度가 가장 빠른 것은 1,000 μ m 以上の 粗大粒이며, 1,000 μ m~500 μ m 前後의 pellet에서는 고무에의 分散이 逆으로 늘어지는 傾向이 있다.

1,000 μ m 以上の 粗大粒의 내부구조는 脆弱하여 破碎되기 쉽고 内部摩擦도 높아지는 相乘效果로 고무에의 分散은 가속되는 반면, 1,000 μ m~500 μ m 領域의 pellet는 低摩擦抵抗(高流動性)과 치밀한 내부 조직으로 pellet가 破碎되기 어려운 것을 생각된다.

또 그림 5에 pellet硬도와 分散率의 關係를 나타냈

表 3. Pellet size가 다른 C/B의 분산속도와 分散率

Pellet size (μ m)	Tb-Ti (秒)	分散率 (%)
>1,000	55	98.3
1,000-500	65	97.8
500-150	60	97.9
<150	60	98.2

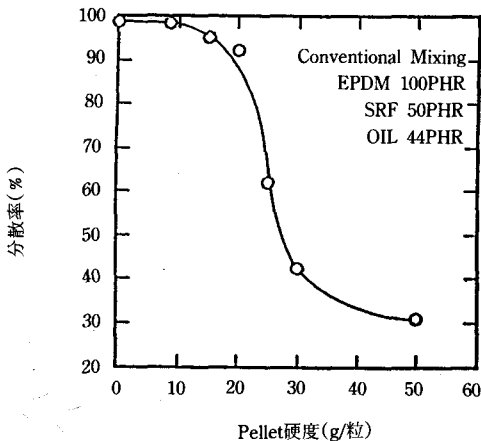


그림 5. Pellet 硬度的 分散率 影響.

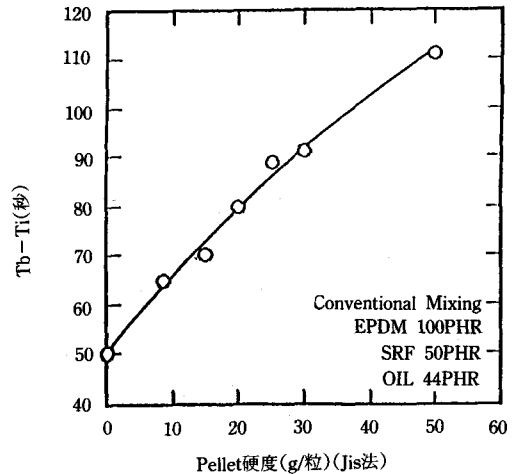


그림 6. Pellet 硬度的 分散速度 影響.

다. Pellet의 硬도가 20g/粒(JIS法) 近邊을 境界로 하여 이것보다 높아지면 급격히 分散率이 低下한다. 이것은 pellet 硬度的 增大에 따라 agglomerate가 풀리기 어려우며 그림 6에서 보듯이 分散速度의 遲延에 起因된다. Pellet 硬度的 向上과 分散速度의 關係가 atokins 등의 結果와 다른 것은 agglomerate 凝集力의 增大에 따라 카본블랙의 process oil 吸油量이 低下하여 mixer內에 slip 現象이 發生하기 때문인 것으로 推측된다.

5. 카본블랙중의 Grit

5.1 카본블랙 製造工程에서 발생하는 Grit

카본블랙 製造時에 생기는 grit는 통상 80~200 mesh 近邊의 카본블랙 보다도 단단한 大粒子로 주로 다음 3가지형으로 區分된다.

- (1) 카본블랙과 明確히 區別되며 相對的으로 단단한 cokes粒
- (2) 製造工程內의 煉瓦(例 反應爐)에서 混入된 煉瓦剝片
- (3) 製造工程의 金屬裝置에서 摩滅混入된 鐵鎊類 카본블랙과 混在하는 grit의 造成分析을 X線 micro-analyzer로 測定한 結果를 그림 7에 나타냈다. (1)은

cokes粒 (2)는 알루미늄이나 실리콘系の 煉瓦薄片片 (3)은 主成分이 鐵인 鐵鏽類임을 쉽게 推測할 수 있다.

Cokes粒은 카본블랙의 生産能力을 增加시키기 위하여 反應爐에 原料油 供給量을 늘일 경우 발생하기 쉬운 傾向이 있다.

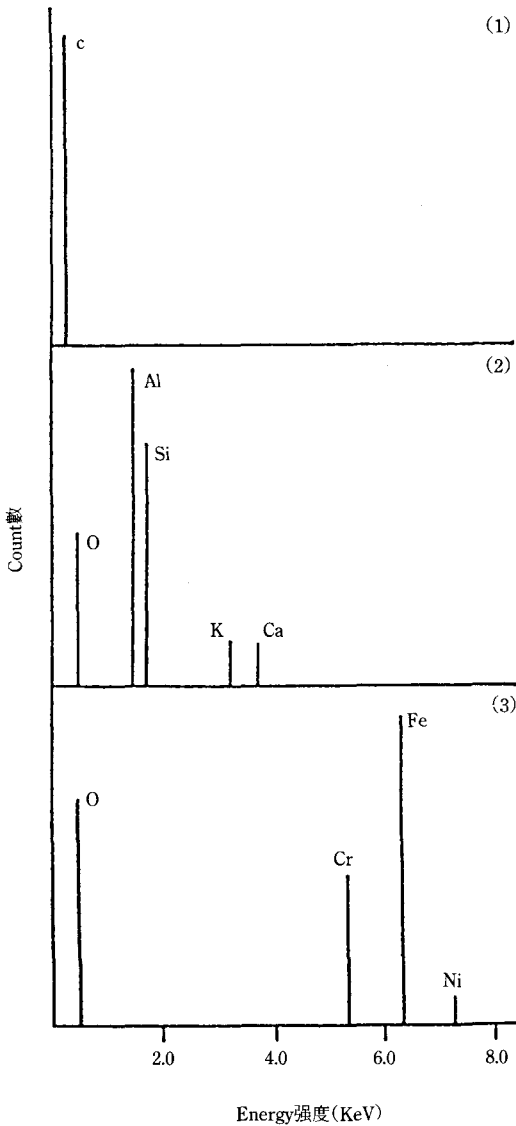


그림 7. Grit의 構成元素例.

5.2 Grit의 除去

카본블랙 製造工程에서 過度의 grit를 除去하는 裝置 方法으로 grit除去 cyclone을 設置하거나 pneumatic line에 金網에 의해 크기별 粒子 分離가 이루어지며 一般的으로는 grit 粉碎機로 超微粉으로 粉碎하는 方法이 使用되고 있다.

또한 magnetic 分離機로 磁性金屬片을 除去하기도 하며 最近에는 遠心力을 利用한 氣流式 分離機에 의해 grit를 除去한다.

6. 고무 配合 特性에 影響을 미치는 因子

6.1 고무補强性에의 영향

混練중 카본블랙 凝集體의 空隙에 고무가 侵入되어 aggregate level까지 分散하는 課程에서 C/B의 分散 level과 고무物性의 關係를 調査한 結果를 그림 8, 그림 9에 나타냈다. 그림에서 引張強度와 伸度로 代表되는 고무 破壞 特性에 대해서는 agglomerate의 存在가 결점으로 작용함으로써 直接的으로 關係하는 것이 明確하게 되어 Hess 등의 結果와 一致함을 알 수 있다.

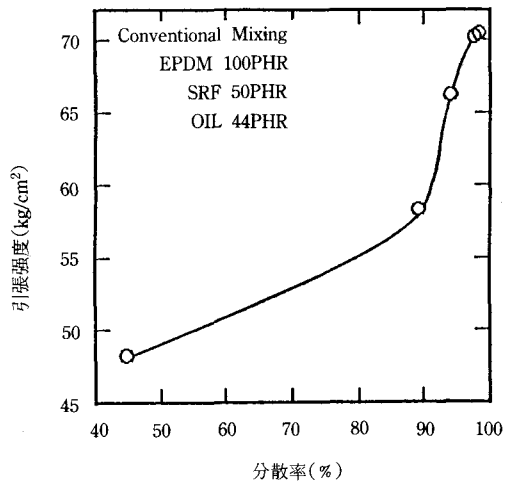


그림 8. 引張強度의 分散率 依存性.

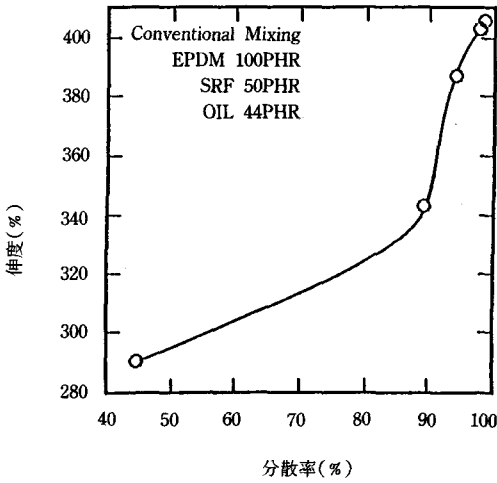


그림 9. 伸度の 分散率 依存性.

6.2 外觀特性에의 영향

카본블랙의 混練舉動은 고무配合物の 外觀特性에 미치는 영향을 表面粗度計를 利用하여 調査했다.

이 方法은 이미 Hess등에 의해 檢討되었으며, 고

무配合物 表面의 粗度を 檢出함으로서 고무 compound 중에 存在하는 카본블랙 凝集塊의 數와 크기를 包含하는 情報를 分析하여 카본블랙의 分散舉動과의 關聯性에 關係서 考察하고 있다. 그림 10에는 壓出 sample 表面粗度の 舉動을 表示했다.

①에서 ④로 混練이 進行됨에 따라 表面 粗度の 指數로 간주되는 단위 길이당의 peak數 f 와 平均 peak 높이 h 의 積($f \cdot h$)이 減少하여 外觀特性이 改善될 뿐 아니라 카본블랙의 分散性 向上 支配因子의 하나 임을 알 수 있다.

또한 여러가지 충전제로 이루어진 고무 配合物の 경우 그 表面에 나타나는 外觀特性을 惡化시키는 因子는 카본블랙 이외에도 여러가지가 있다.

그림 10에는 고무配合物の 表面粗도가 높은 部分을 切斷하여 X線 micro analyzer로 元素分析한 結果를 나타낸 것이다. 카본블랙의 未分散物 또는 grit라고 생각되는 것 이외에 他 配合劑로 추측되는 元素로 구성된 物質이 檢出되고 있다.

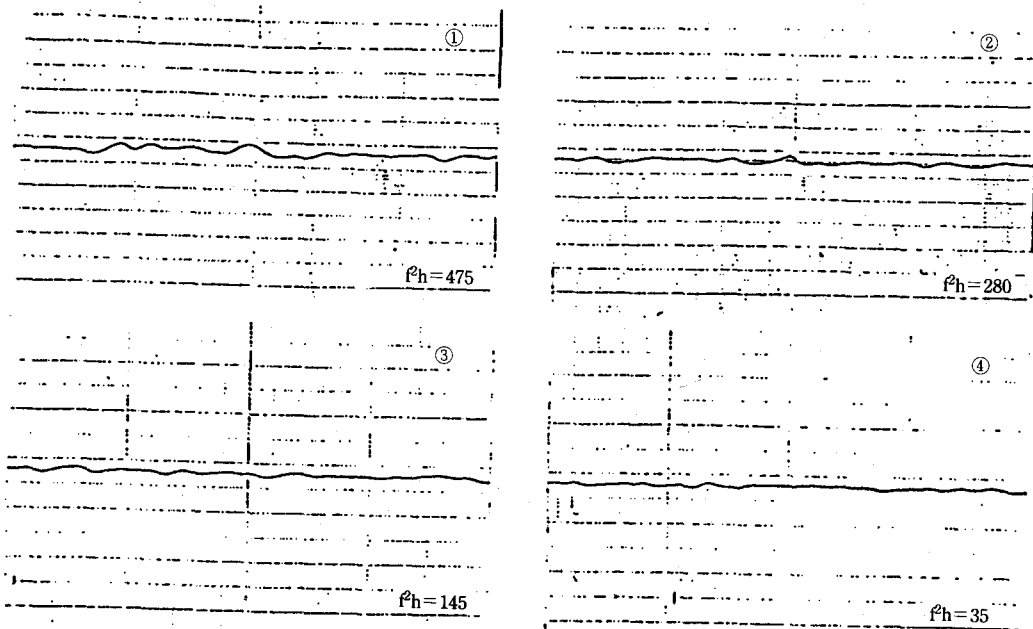


그림 10. 押出 sample의 表面粗度 變化.

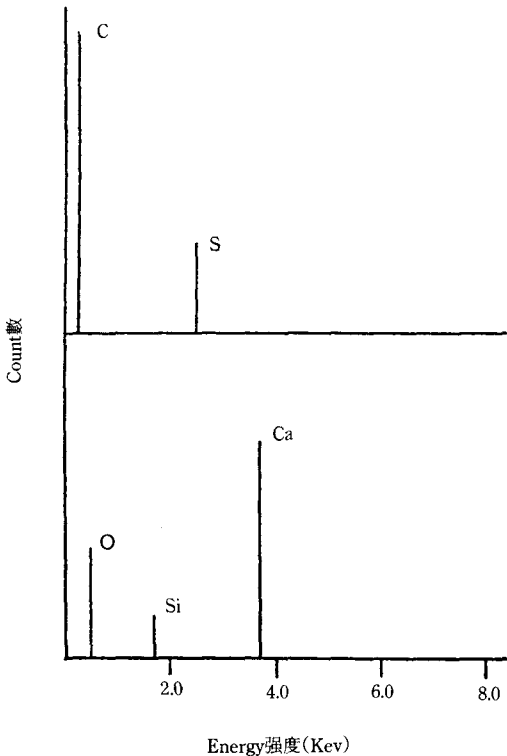


그림 11. 고무배합물중 未分散物의 구성원소에.

따라서 外觀特性을 向上시키기 위해서는 카본블랙의 改良을 포함하여 종합적인 견지에서 檢討가 必要하다고 判斷된다.

7. 結論 및 今後의 展望

7.1 카본블랙의 고무 混練舉動

카본블랙의 고무混練舉動에 影響을 주는 因子로는

- (1) 基本特性(比表面積, 구조)
- (2) Pellet性狀이 상기 特性에 착안하여 EPDM을 matrix로 conventional 混練 方法으로(카본블랙-一括投入) 檢討하여 아래의 結果를 얻었다.

① 一定한 구조下에서 粒子徑이 작아질수록 또한 一定 粒子徑에서 구조가 커질수록 고무중의 分散은 빨라지지만 最終 分散率은 低下하는 相反된 舉動을

나타낸다.

② 1,000 μ m 부근 이상의 粗大粒은 고무중의 分散이 빠르고 1,000 μ m~500 μ m 전후의 pellet는 逆으로 늦어지는 傾向이 있으며 이것은 pellet 内部 構造와 摩擦抵抗의 相乘效果에 起因하는 現象으로 보여진다.

③ Pellet 硬度가 增加하면 고무에의 分散速度가 遲延되고 이와 함께 分散率의 低下도 確認되는데 이것은 mixer內의 oil에 의한 slip 現象을 誘發하여 影響을 주는 것으로 생각된다.

Soft系 카본블랙의 고무 混練舉動에 대하여 基本特性, pellet性狀이 각각 독립因子로서 影響을 주는 것으로 確認하였지만 分散速度와 最終 分散率의 相反하는 方向성이 兩立되도록 하기 위해서는 混練法 등을 포함한 새로운 因子를 考慮할 필요가 있다.

7.2 고무配合特性과 外觀特性에의 影響

카본블랙의 分散舉動이 고무配合特性에 지대한 影響을 미치는 것은 補强性 機構가 粒子分散系에 있는 것이 明確하고 필연적으로 分散性 向上이 補强性 改良方向이 된다.

또 外觀特性의 改善은 고무配合特性의 改善方向과 같은 면이 있으며 카본블랙에서의 어프로치를 念頭에 둔 경우 이것은 공통 改善 테마로 취급될 수 있다.

또 外觀特性은 카본블랙중에 混在하는 grit 影響을 무시할 수 없으며 含有量의 低下가 直接 外觀特性向上으로 이어진다.

7.3 今後의 課題

自動車 고무 製品을 代表하는 工業用 고무製品에 使用되는 polymer는 耐熱性, 耐久性의 向上이 目的인 機能材料로서의 要素가 같으며 製品의 特性을 어필하는 品種도 多樣化되고 있는 것이 現狀이다.

Polymer 特性이 다른 各種 고무에 카본블랙을 보다 빠르고 均一하게 分散시키기 위한 새로운 因子를 찾아내어 이것을 카본블랙에 具備시킬 必要가 있다.

또한 品位的 特性인 pellet 性狀과 grit의 設備面을

包含한 制御 system의 確立도 考慮의 對象이다.

고무混練 現場測에서 보면 作業 環境의 높은 改善 意識에 副應하는 意味로서 飛散性이 낮은 카본블랙의 開發이 要求된다.

參 考 文 獻

1. N. Tokita and I. Pliskin, *Rubber Chem. Technol.*, 46, 1166 (1973).
2. A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, 34, 1154 (1961).
3. G. R. Cotten, *Rubber Chem. Technol.*, 58, 774 (1985).
4. W. H. Hess, R. A. Swor and E. J. Micek, *Rubber Chem. Technol.*, 57, 959 (1984).
5. 特公昭 42-26093.
6. 仲田 俊夫 日本고무協會誌, 58, 713 (1985).
7. J. H. Atokins and B. B. Boonstra, *Rubber Chem. Technol.*, 39, 1081 (1966).
8. K. Min and J. L. White, *Rubber Chem. Technol.*, 60, 361 (1986).
9. W. M. Hess, J. E. Chirco and P. C. Vegvari, *Glastomeric*, 112, 1, 24 (1986).

알리는 말씀

會員社 또는 會員 여러분의 職場移動, 住所 및 電話番號變更이 있을 때에는 즉시 本 學會로 알려주시기 바랍니다.